



優先権主張
特許出願番号 2000年 2月 2000年 7月 31日

(B) 時 領 (後記号なし)

昭和 50 年 7 月 31 日

特許庁長官 新藤・英雄 殿

1. 発明の名称

アクリル酸の製法

2. 発明者

住所 ドイツ連邦共和国 6703 リムブルグホーフ
・クロブスブルクシュトラーセ 24
氏名 ハインツ・エンゲルバッハ (外 5名)

3. 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィングスハイ
ーフエン・カール・ボンシューストラーセ 58
(908) バスマ・アクチエンゲゼルシナフツ
代表者 ベーテル・リードヴィングス
同 ハルトムート・リードヴィングス

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保原川町24番地 双葉ビル
氏名 特理士 (3404) 小林正雄
〒105 電話 (591) 0914番

5. 既存書類の目録

- (1) 国際登録
- (2) 登録
- (3) 国内登録
- (4) 書類及び訳文
- (5) 優先権証明書及び訳文

各 1通
各 1通
4年間

50 092637

(b)

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩特開昭 51-36415

⑪公開日 昭51. (1976) 3.27

⑫特願昭 50-92637

⑬出願日 昭50. (1975) 7.31

審査請求 未請求 (全8頁)

府内整理番号

6761 43

⑭日本分類

16 B631.11

⑮Int.Cl²

C07C 51/20

C07C 57/04

明細書

発明の名称

アクリル酸の製法

特許請求の範囲

(a) 返送される廃ガス及び空気を一部は第1段階に、そして他の部分は第2段階に供給し、(b) 第1段階への供給におけるプロピレン：酸素：残りのガスのモル比を1:1.5~2.3:1.1~1.9とし、(c) 供給されるプロピレンの合計対第1段階の前及び後に空気又は廃ガスの形で供給される酸素の合計対供給される残りのガスの合計のモル比を1:1.9~2.5:1.3~2.5とし、ただし(d) 空気及び返送される廃ガスの両供給位置への分配を、供給される全空気量及び全廃ガス量の1.0~5.0容量%が第1段階の後方に供給されるように行ない、この際(e) 空気及び廃ガスを第1段階の後方で触媒帯域から出た直後の反応ガス混合物に、1.50~3.20°Cの混合温度までの迅速な冷却下に添加混合することを特徴とする、2個の空間的に分離され

た酸化段階において分子状酸素を含有するガスを用いてプロピレンを酸化し、この際第1段階においてはアクリレイン選択性の触媒であつて、380°C以下の浴温において4秒以下の滞留時間で用いられたプロピレンの80モル%以上の変化率を1回の導通において達成するものを使用し、第2段階においてはアクリル酸選択性の触媒であつて、350°C以下の浴温において4秒以下の滞留時間でアクリレインの80%以上の変化率を1回の導通において達成するものを使用し、そして酸化においては新しく供給されるプロピレン及び空気のほか、水をも含めて凝縮可能な生成物の大部分を除去され、本質的に塗料及び少量の未反応プロピレン、酸素、プロパン及び酸化炭素から成る廃ガスの一部を追加的に供給することによる、アクリル酸の製法。

発明の詳細な説明

多くは2個の空間的に分離された触媒段階において行なわれる、酸素含有ガスを用いてプロピレンを酸化することによるアクリル酸製造の

公知方法を工業的に実施することは、最適の実施を妨害する下記のような種々の困難に遭遇する。

(1) 合成ガス中の酸素及びプロピレンの濃度もしくは分圧ならびに酸素対プロピレンの比は、一方では爆発性混合物の範囲に達しないため、他方では触媒上のプロピレンの燃焼による酸化炭素の生成を低く保つため、特定の限界を越えてはならない。さらにまた低い(たとえば化学量論的比率よりも低い)酸素一プロピレン比においては還元による触媒損傷の危険があり、そして酸素及びプロピレンの低い濃度及び低い酸素一プロピレン比は、経済上支持される滞留時間において不良の変化率及び収率を生ずる。

(2) オ1触媒段階ならびにオ2触媒段階の操作条件により、オ1及びオ2段階の反応器流出物中で気相におけるアクリル酸の制御し得ない「後期燃焼」を生ずることがある。後期燃焼はたとえば(a)反応器流出物中の酸素及びアクリル酸の分圧が高いほど、(b)浴温度及び合成段階における変化率に依存する反応器流出物の温度が高いほど、(c)場合によりプロピレン変化率が

低いほど、そして(d)触媒層の後方の冷却されない空間における反応器流出物の滞留時間が長いほど著しくなる。

(3) 反応生成物は液相において重合する著しい傾向を有する。反応ガスの露点は水蒸気、アクリレイン及びアクリル酸の濃度に依存するので、ここでも不飽和もしくはラジカル性の中間化合物の重合に対する影響は別として、重合の困難さと操作条件との間には相互関係がある。

この方法を工業的規模において危険なく、そして収率、空時収量、アクリル酸の純粋度における手段などに関する最適条件下に実施という課題の解決には、(1)、(2)及び(3)の困難の間の密接な関係を考慮しなければならない。事実上これまでに提案された手段は、前記の困難の中の1つを除くことだけを目標とし、全体的方法との関連に注意を払うことなく、従つて不完全な部分的解決が得られたにすぎない。

すなわち英國特許オ939716号明細書の方法においては多くの公知方法におけると同様に、プロピレン1モルにつき1~10モルの量

における水蒸気をオ1段階の前のプロピレン一空気混合物に、そして場合によりオ1段階の反応ガスへの添加空気のほかにオ2段階への入口前でも希釈剤として添加混合する。水蒸気の添加により爆発限界は好ましくは移動し、そして触媒上のプロピレンもしくはアクリレインの燃焼による酸化炭素の生成は阻止されるが、両触媒段階の間のもしくは後方の空間におけるアクリレインの後期燃焼は阻止されない。実施例1、2及び3において明らかにされているこの操作条件、すなわちオ1段階(49.0であるいは好ましいビスマス含有触媒の場合に少なくとも35.0℃、オ2頁77行参照)及びオ2段階(4.67であるいは35.0℃以上、特許請求の範囲参照)の高い浴温度、低いプロピレン変化率及び特にオ2反応器の前で添加空気を混合したのち、テクノロジン含有反応ガスの低い酸素含量では、工業的系において両触媒段階の間の空間におけるアクリレインの燃焼は、特にオ2段階の前でアクリレインを再供給する場合にはほとんど避けることはできない。この方法のさらに

他の欠点は、実施例に記載の条件下で必要な希釈剤を用いることにより、そしてプロピレン及びアクリレインの低い変化率のため、オ2反応器の廃ガス中の水蒸気対アクリル酸のモル比が比較的高く、従つてアクリル酸を純粋な形で単離するための手段が大きいことである。

ドイツ特許出願公告オ1793802号明細書の方法では酸化剤として純粋な酸素を使用する。プロピレン及び酸素のための必要な希釈剤としては、オ2段階の廃ガスがアクリル酸を分離したのちに用いられるが、これは不活性成分として反応中に生じた酸化炭素及び水蒸気を含有し、そして10.0~12.0℃において液相可能な生成物を分離したのち、未反応のプロピレン、酸素及びアクリレインと一緒に反応器の前に再供給される。この条件下で爆発限界の外におけるアクリル酸に関する選択的反応調節は、新しいガスの希釈のために著しい量の水蒸気を用いる場合、あるいはCO及びCO₂の2.0~8.9容量%の高い濃度を得るためにCO及びCO₂を含有する廃ガスを新しく供給されるプロピレンに比

して多量に燃焼させる場合に限り可能である。この燃焼発限界の外に保持するためには、合成ガス中で強制的に低い(実施例によれば化学量論的比よりも低い)1.5:1以下の酸素対プロピレン比率に調整することが必要であり、このことは触媒の選択性が良好であるほど(酸素の消費、従つてCO及びCO₂の生成が少ないほど)なおさらそうである。酸化剤として純粋な酸素を用いて操作するドイツ特許出願公告オ1793302号明細書の方法は、全体からみて実施例に記載の操作条件(成分の比をH₂O:C₂H₄=2:1、O₂:C₂H₄<1.5:1、廃ガス:新しいガス>30:1とする)に本質的に制限され、これにより1回の導通における低い変化率及び收率(約38モル%及び28モル%)及び希薄なアクリル酸水溶液(2.1.6~34.6重量%)を得られる。低い酸素対プロピレン比によりオ1段階ののちのアクロレインの後期燃焼の危険は減少するが、他方において酸素の不足により未反応プロピレンが触媒を還元し、そしてその選択性を低下させる危険(これについてはたとえ

ばドイツ特許出願公開オ2238851号明細書、オ1頁オ1節参照)が増大する。両触媒層をただ1個の反応器中で順次に直結する公知手段(英国特許オ1256595号明細書参照)は、両触媒層の間の空間におけるアクロレインの後期燃焼を防止するが、両触媒を別個にそれぞれの最適温度に調整することができない基本的な欠点を有する。

従つて公表された数件の特許出願は、空間的に分離された触媒段階においてこれらの段階の間のアクロレインの酸化を防止する問題を取り扱っているが、この際基礎となる操作法は、たとえば操作条件に関しては変わりがない。

ドイツ特許出願公開オ2238851号明細書においては後期燃焼及び重合を防止することが試みられており、これによればオ1段階の高い反応ガスを出口に直接する熱交換帯域に導入し、そしてここで間接にその露点が反応混合物の露点よりも少なくとも25℃だけ高い水を用いて、200~300℃の温度に冷却する。この手段によれば重合は防止されるが、後期燃焼

は完全には防止されない。なぜならば並流により操作される熱交換器においてさえも、反応ガスは充分長い間約200~300℃を越える危険範囲内の温度にさらされるからである。これに特に、ドイツ特許出願公開オ2238851号明細書実施例1におけるようにオ1段階の浴温度が高く(365℃)、そしてプロピレン変化率が悪く(50%以下)、従つて反応ガスが浴温度より高い温度で触媒層を出る場合に当てはまる。オ2段階の操作条件又は触媒の性質により、実施例2のように高い浴温度(385℃)に制約される場合にも、上部管底及び管への入口においては後期燃焼が起こることがある。この方法の欠点は、両段階の間に熱交換器を取り付けるための費用に見られる(熱交換器は、一般に行なわれるオ2反応器における蒸気発生の費用においてのみ、蒸気発生のため利用することができます)。なぜならば中間熱交換器中で冷却された混合ガスは、オ2段階の反応管中で再び200~300℃を越える反応温度に加熱されねばならないからである。

ドイツ特許オ1242205号明細書に記載の、反応器から出たのちの反応ガスを3.1.5m³/kgの表面積を有する固体の不活性材料から成る層に導通する手段も同様に不満足である。この場合には反応ガスを融解点よりも24℃高い温度に冷却するため、不活性材料からの層中に冷水により冷却される熱交換器を挿入することができる。これによればすでにドイツ特許出願公開オ1910795号明細書(オ1頁)及び同オ2238851号明細書(オ2頁オ2欄及びオ6頁オ1欄)により知られるように、後期燃焼を有效地に回避することができます、そしてアクロレイン及びアクリル酸の重合が起こる。

ドイツ特許出願公開オ1910795号明細書に記載の手段も一方的に後期反応の回避を目指すもので、これによれば生ずる温度において蒸発する不活性液体を、反応器から出る反応ガス中にノズルを通して入れることにより後期燃焼を防止する。しかしこれによれば水を使用する場合には希薄なアクリル酸溶液が得られ、そして他の液体を使用する場合には、すでにドイ

シ特許出願公開番号2238851号明細書(オ2頁、最後の節)に示されたように、追加的な分離の問題を生ずる。

本発明の目的は、互いに空間的に分離された2個の段階において気相中でプロピレンを触媒的に酸化することによるアクリル酸の製法において、両段階の間の後期燃焼を特に簡単かつ有利な手段により回避することにある。

本発明は、(a)返送される廃ガス及び空気を一部はオ1酸化段階に、そして他の部分はオ2酸化段階に供給し、(b)オ1段階への供給におけるプロピレン：酸素：残りのガスのモル比を1：1.5～2.3：1.1～1.9とし、(c)供給されるプロピレンの合計対オ1段階の前及び後に空気又は廃ガスの形で供給される酸素の合計対供給される残りのガスの合計のモル比を1：1.9～2.5：1.3～2.5とし、ただし(a)空気及び返送される廃ガスの両供給位置への分配を、供給される全空気量及び全廃ガス量の10～50容量%がオ1段階の後方に供給されるように行ない、この際(a)空気及び廃ガスをオ1段階の後方で触

媒帯域から出た直後の反応ガス混合物に、150～320℃の混合温度までの迅速な冷却下に添加混合することを特徴とする。2個の空間的に分離された酸化段階において分子状酸素を含有するガスを用いてプロピレンを酸化し、この際オ1段階においてはアクリレイン選択性の触媒であつて、380℃以下の浴温において4秒以下の滞留時間で用いられたプロピレンの80モル%以上の変化率を1回の導通において達成するものを使用し、オ2段階においてはアクリル酸選択性の触媒であつて、350℃以下の浴温において4秒以下の滞留時間でアクリレインの80%以上の変化率を1回の導通において達成するものを使用し、そして酸化においては新しく供給されるプロピレン及び空気のほか、水をも含めて凝縮可能な生成物の大部分を除去され、本質的に窒素及び少量の未反応プロピレン、酸素、プロパン及び酸化炭素から成る廃ガスの一部を追加的に供給することによる、アクリル酸の製法である。

オ1段階への供給におけるプロピレン：酸素：残りのガスのモル比(回)は好ましくは1：1.5～2.2：1.2～1.7、特に1：1.6～2.1：1.2～1.6である。供給されるプロピレンの合計対オ1段階の前及び後に空気及び(又は)廃ガスの形で供給される酸素の合計対供給される残りのガスの合計のモル比(回)は好ましくは1：2.0～2.45：1.5～2.4、特に1：2.1～2.4：1.6～2.3であり、そして空気及び廃ガスの(回)による分配は好ましくは、供給される全空気量及び全廃ガス量の20～45容量%がオ1段階の後方に供給されるように行なわれる。

公知方法に比して本発明方法の利点は、特に実際上ただ1つの操作技術上の手段、すなわち新しく供給される空気と、アクリル酸を分離したのち合成ガスを希釈するため返送される廃ガス(循環ガス)を、両段階に分配することにより、多くの技術上の困難が克服されることである。オ1段階からの熱い反応ガス及び供給される加熱されない廃ガス及び空気の間の直接熱交換により、触媒の一定の酸化度を保持するため

に必要である反応ガス中の高い酸素濃度においても、均一な気相中のアクリレインの後期燃焼が実際上起らぬような温度への反応ガスの迅速な冷却が可能となる。好ましくは180～290℃、特に200～270℃である混合温度の良好かつ迅速な調節可能性のため、反応生成物の重合の危険もなく、そして水蒸気でなく~~廃~~廃ガスが不活性希釈剤として用いられるので触解点もきわめて低い。さらに本発明方法においては、両段階の間の空間におけるアクリレインの後期燃焼の抑制だけに起因するものではない、アクリル酸収率及びオ2酸化段階における選択性の予想外の改善を生ずる。空気及び廃ガスをオ1段階だけに導入するドイツ特許出願公開番号2056614号明細書の方法と異なり、本発明方法においては一般に使用される反応器中の触媒の活性の階段づけは不要であるが、これは有利なことである。その上ドイツ特許出願公開番号2056614号明細書の方法の利点、特に他の方法に比して小さいオ2段階の反応ガス中の水蒸気対アクリル酸比と、これに結び付

きわめて経済的な分離方法たとえばドイツ特許出願公告第2136596号明細書に記載の方法を使用することの可能性はそのまま保持される。

新規方法のためには第1段階において普通の、たとえばドイツ特許第1268609号明細書、ドイツ特許出願公告第2038749号明細書又はドイツ特許出願公開第2203710号、同第2133110号、同第2125032号、同第1792424号及び同第2000425号明細書により公知のアクリロレイン選択性触媒であつて、380℃以下特に180～379℃、特に有利には180～350℃の浴温(すなわちしばしばは溶融塩から成る、反応管をとり囲む媒質の温度)及び4秒以下、好ましくは0.5～3.5秒、特に1～3秒の滞留時間(普通の性状の触媒粒子を装入した1.8～2.5cmの自由直径の管における)において1回の導通で用いられたプロピレンの80モル%以上、好ましくは少なくとも85%、特に少なくとも90モル%の変化率を与えるものが用いられる。この種の触媒は

一般に主成分として、酸化物の形においてモリブデン、ビスマス及び鉄、好ましくはモリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル及び(又は)コバルトならびに場合によりBe、Mg、Zn、Ba、Ca、Sr、Na、K、Rb、Cs、Sn、Cr、Ta、Ga、In、希土類金属、Nb、Ta、Mn、Ra、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Tl、Ag、U、P、Ti、Sb及び(又は)Asを含有し、そして多くは不活性担体材料たとえば珪酸、珪酸塩、酸化アルミニウムもしくはその水化物、二酸化チタン又は酸化ジルコンの上に施されるか、又はこれらと混合されている。アクリロレイン選択性触媒として特に好ましいものは、一般組成が式 $M_{0.2} (Ni + Co)_{1-1.5} Bi_{0.8-1.5} Fe_{0.8-1.5} X_{0.8-1.5} Z_{0.2-0.8} O_x$ で表わされ、式中XがZn、Mg、Sn、W、Ca、Ba又はTi、YがLi、Na、K、Rb、Cs、Al、In、Nb、Ta、Ga又はLa、そしてZがGe、P、As、V又はCrを意味し、担体上に施されているものである。しかし主成分として酸素のほかバナジン及びアンチモンを含有するアクリロレイン選択性触媒も場合により適している。

この種の触媒はアクリロレイン選択性である。

すなわちこれを触媒とするプロピレンの酸化は主要な生成物としてアクリロレインを生じ、そのほかアクリル酸及び酸化炭素ならびにマレイン酸、酢酸、ホルムアルデヒド及びアセトンは、きわめて少ない量、そして場合により痕跡において生成するにすぎない。

第2段階において新規方法のためにはアクリル酸選択性の触媒が用いられ、これはたとえばドイツ特許第1908965号明細書、ドイツ特許出願公開第1618744号、同第2164905号、同第2152037号及び同第1924496号明細書ならびにオランダ特許出願第7205595号の公開明細書に記載のものであり、そして350℃以下特に180～349℃、有利には180～330℃の浴温及び4秒以下、好ましくは0.5～3.5秒、特に1～3秒の滞留時間において供給されたアクリロレインの80モル%以上、好ましくは少なくとも85モル%、特に少なくとも90モル%の変化率を1回の導通において与えるものである。この種の触媒は一般に酸化物の形において、主成分

としてモリブデン及びバナジンを、好ましくはモリブデン、バナジンならびにタンクステン、銅、鉄、錫、アンチモン及びクロムから成る群から選ばれる1種又は数種の元素を、そして場合により少量の添加成分としてアルカリ土類金属、アルカリ金属及び(又は)I_o及び(又は)Tlを含有する。第2段階のため好ましい触媒は一般組成が $M_{0.2} V_{0.5-1.5} W_{0.8-1.5} X_{0.8-1.5} Y_{0.2-0.8} Z_{0.2-0.8} O_x$ で表わされ、式中XがCu、Fe、Mn、Sn、Sb及びCo、そしてYがアルカリ金属、アルカリ土類金属ならびにZn及び(又は)Crを意味し、担体上に施されているものである。

新しく供給されるプロピレンは工業的品質を有するもの、すなわちたとえばプロパン5～15容積%を含有するものであつてよく、水蒸気は場合により混合ガスに、たとえば導入されるプロピレン1モルに3.0～3.5モルの量において加えることができるが、水蒸気の添加は本方法にとって本質的なものではない。本方法の好ましい点においては、露ガス、空気及びプロピレンとともに反応器に供給される水蒸気の量は、

供給されるプロピレン、1モルにつき2モル以下、特に1モル以下とすべきである。本発明方法にとって本質的なことは酸化剤として空気を用いることである。なぜならば空気中の窒素は合成ガスにおける主要な不活性希釈剤であるからである。この理由により廃ガス中の水蒸気及び、(又は)酸化炭素の高められた含量は、ドイツ特許出願公告オ1793302号明細書による方法と異なり、本発明方法においては不要である。従つて廃ガスは主成分としての窒素ならびに少量の未反応プロピレン、酸素、プロパン、アルゴン及び酸化炭素、ならびにオ2段階の反応ガスからの反応生成物の凝縮もしくは洗浄除去の条件に応じて少量の溶剤蒸気、及び反応生成物たとえば水蒸気、アクリレイン、アセトアルデヒド、アセトン及び酢酸を含有する。

一般に廃ガスの組成はプロピレン0~1.5容量%特に0.2~1.0容量%、酸素0~5容量%特に1~4容量%、酸化炭素(CO及びCO₂)0~1.0容量%特に1~7容量%、プロパン0~1容量%、アクリレイン0~1容量%特に0.1

~0.5容量%、水蒸気0~1.0容量%特に0.5~5容量%、他の有機の反応生成物及び溶剤0~0.1容量%特に0.01~0.05容量%、そして窒素(天然に含有される希ガスを含む)1.0~7.1.4容量%特に9.7.1.9~8.1.4.5容量%である。

プロピレン、酸素及び酸化炭素の含量の最低値は窒素を満たした装置の作業開始過程を考慮して定める。たとえば酸素の上限における变化は、アクリル酸の仕上げ処理において場合により用いられる脱着塔のストリッピング空気をオ2段階の反応ガスに添加混合し、そして廃ガスとともに再供給する場合に生ずることがある。しかし一般に廃ガスの組成は、この場合についても前記の範囲内にある。新規方法においてアクリル酸分離段階の廃ガスの、プロピレン及び(又は)空気又はオ1段階の熱い反応ガスとの混合に用いられた部分は一般に廃棄されるが、これを他の途徑で供給することもできる。

廃ガス及び新しく供給される空気がオ1段階

の後方に少量、たとえば10%又はこれより少し多い量において導入される場合には、これをたとえば圧縮機の圧力側においてたとえば60℃以下ないし露点よりわずかに高い温度に冷却することが好ましい。ドイツ特許出願公告オ2136396号明細書による好ましい仕上げ操作においては、液相段階(アクリル酸の分離段階)を出たのちの飛返送(部分的に)される廃ガスは20~40℃の露点を示すが、アクリル酸のための特殊な分離法におけるその露点はこれより高いか又は低いこともある。

新規方法においては反応ガスを凝縮又は洗浄の段階に入る前に150~300℃に急冷するため、さらに廃ガス又は空気の一部をオ2段階の反応ガスに、これが触媒帯域を出た直後に添加混合することもできる。

本方法は常圧ならびに高められた圧力において行なうことができ、好ましい圧力は1~5気圧である。

下記実施例中の α 及び β は0℃及び常圧に関する。

実施例1

それぞれの管⁵⁴管¹⁴が2.1mの直径を有する40.0個の管の管束から成る固定床反応器に、毎時新しいプロピレン3.4.8m³、空気2.4.0m³及び廃ガス2.80m³からの混合物を供給する。この廃ガスは主成分としての窒素のほか、未反応プロピレン0.4容量%、酸素3容量%、酸化炭素5.0容量%及び少量の凝縮されなかつた反応生成物、たとえば水蒸気2容量%を含有する。反応器に入る混合ガスにおいてプロピレン対酸素対残りのガスのモル比は1:1.64:1.2.8.6である。反応器にはモリブデン、鉄、ビスマス、ニッケル、亜鉛、鎳、珪素及びタリウムの酸化物を基礎とし、ドイツ特許出願公開オ2133110号明細書実施例1により製造された自体公知のアクリレイン選択性触媒が、管1個につき0.865gの量において装入されている。反応帯域は3.2.8℃に保たれた溶融塩(浴)を用いる熱交換器中にある。プロピレンは反応帯域中で9.5%まで反応する。

反応帯域を出るアクリレイン含有混合ガスは

管底の直下で、空気 105 m^3 及び廃ガス 145 m^3 からの温度 45°C の混合物(冷ガス)と毎時混合され、これは両方の反応器に供給される空気及び廃ガスの全量の 32.5 容量\% である。両方の反応器に供給される新しいプロピレン、空気及び廃ガスの全量から計算して、プロピレン対酸素対残りのガスのモル比は $1:2.37:1.914$ である。廃ガス及び $\varnothing 1$ 段階の反応ガスからの 260°C の温度を有する混合物は続いて各管が 25 mm の直径を有する 280 個の管の管束から成る $\varnothing 2$ 反応器に導通される。管にはモリブデン、バナジン、鉄及びタンクスチタンの酸化物を基礎とし、ドイツ特許 $\varnothing 1908965$ 号明細書実施例1により製造された触媒各 1.25 g が装入されている。反応帯域は 275°C に保たれた溶融塩を用いる熱交換器中にある。入ってくるアクリレインは 9.5% まで反応する。 $\varnothing 2$ 反応器の反応ガスからアクリル酸及び残りのアクリレインは、ジフェニルエーテル 7.5 重量\% 及びジフェニル 2.5 重量\% の混合物を用いて洗浄除去することにより分離され、そして残

%であり、この際 260°C の混合温度を生ずる。両方の反応器に供給される新しいプロピレン、空気及び廃ガスの全量は、プロピレン：酸素：残りのガスの $1:2.02:1.838$ のモル比に相当する。生成したアクリレインは $\varnothing 2$ 反応器中で、 275°C の塩浴温度において 9.6% まで反応する。

新しく供給されたプロピレンに対するアクリル酸収率は、 19.5 モル\% の燃焼率においてわずかに 6.25 モル\% である。7日間の作業中にプロピレン変化率及びアクリル酸収率は絶えず低下し、そして燃焼による酸化炭素の生成は増大の傾向を示した。

比較例 1 b

実施例1と同じ触媒及び同じ装置を用いる。

実施例1と異なり、全空気及び全廃ガスを新しいプロピレンとともに $\varnothing 1$ 段階にだけ導入する。両触媒間の空間の温度及び廃ガス中の CO 濃度が著しく上升するため、プロピレンの導通を著しく減少させるか又は廃ガス量を著しく高めなければならない。安定な作業は $\varnothing 1$ 反応器に毎

つた廃ガスは残りの量を排出したのち前記の量において $\varnothing 1$ 及び $\varnothing 2$ 段階の両方の反応器の前に返送される。

生成物の分析値から計算すると、新しく用いられたプロピレンに対するアクリル酸の収率は 6.7 \% であり、新しく用いられたプロピレンの 19.5 モル\% は燃焼して酸化炭素となる。アクリル酸の収率は 100 日間以上不變である。

比較例 1 c

実施例1と同じ装置及び同じ触媒を用いる。 $\varnothing 1$ 反応器に毎時新しいプロピレン 3.48 m^3 、空気 212 m^3 、ならびにプロピレン 0.9 容量\% 、酸素 1.9 容量\% 、酸化炭素 6.2 \% 及び水蒸気 2.2 容量\% を含有する廃ガス 280 m^3 からの混合物を供給する。これはプロピレン：酸素：残りのガスの $1:1.35:1.186$ のモル比に相当する。プロピレンは 340°C の~~高められた~~⁴⁵⁰溶融塩温度においても最初は 9.15% までが反応するにすぎない。反応ガスに空気 105 m^3 及び廃ガス 16.5 m^3 を毎時添加混合する。これは供給される新しい空気及び廃ガスの全量の 35.4 容量\%

時プロピレン 14.3 m^3 、空気 150 m^3 ならびにプロピレン 0.2 容量\% 、酸素 1.6 容量\% 、 CO 及び CO_2 1.0 容量\% 及び水蒸気 2 容量\% を含有する廃ガス 295 m^3 を装入する場合に可能であり、これはプロピレン：酸素：残りのガスの $1:2.42:2.74$ のモル比に相当する。 $\varnothing 1$ 反応器における 340°C 及び $\varnothing 2$ 反応器における 275°C の溶融塩温度において、新しく供給されるプロピレンの 9.8% が反応する。アクリル酸収率は 5.5% で、新しく供給されるプロピレンの 38.5% が燃焼する。両段階の間のガス空間の 380°C を越える温度上昇ならびに CO 濃度の増大は、前記の条件下にアクリレインの後期燃焼が起こることを示す。

実施例 2

25 mm の直径を有する1個の管から成る反応器に、毎時プロピレン 100 m^3 、新しい空気 1000 m^3 ならびに空素及び 8.9 容量\% の水蒸気のほか実際上他の成分を含有しない廃ガス 900 m^3 を供給する。従つてプロピレン：酸素：残りのガスのモル比は $1:2.1:1.69$ である。

この管はモリブデン、鉄、ビスマス、ニッケル、亜鉛、銅、珪素及びインジウムの酸化物を基礎とし、ドイツ特許出願 P 23 28 1155 の実施例 1 により製造された触媒 9.75 g を含有する。管は 319°C の溶融塩を用いる熱交換器中にある。プロピレンは 9.5 % まで反応する。熱い反応ガスはオ 1 段階の触媒層を出た直後に毎時空気 5.0 g 及び温度 30°C の廃ガス 2.0 g からの混合物と混合される。これは空気及び廃ガスの全量の 11.6 容量 % である。この際 290°C の混合温度を生ずる。両方の反応器に供給されるプロピレン、空気及び廃ガスの全量はプロピレン：酸素：残りのガスの 1 : 2.2 : 1 : 1.92 のモル比に相当する。混合ガスは統いて、2.5 mm の直径を有する 1 個の管から成るオ 2 反応器に導入される。これはモリブデン、バナジン、銅及びタングステンの酸化物及び不活性担体材料としての酸化アルミニウムを基礎とする触媒 (一般式 $M_{0.1} V_{0.1} W_{1.2} Cu_{0.4} O_{4.8}$ + 全触媒) に対し 7.0 重量 % の、2.5 m³ / h の表面積を有する α-Al₂O₃、ベルギー特許オ 74 6202 号明細書

特開昭51-36415 (8)
実施例 1 の指示に従つて製造されたもの) 9.75 g を含有する。285°C の塩浴温度において導入されたアクリレインは 9.8 % まで反応する。
オ 2 反応器から排出物の分析値から計算すると、アクリル酸収率は 7.6 モル % である。

比較例 2 a

実施例 2 と同じ触媒及び同じ装置を用いる。
実施例 2 と異なり、オ 1 反応器に新しいプロピレンのはか空気及び廃ガスの全量、すなわち毎時プロピレン 1.00 g、空気 1.00 g 及び廃ガス 1.100 g を供給する。オ 1 段階から出る反応ガス混合物を、これに直接する溶融塩を用いて操作される熱交換器中で 285°C に冷却し、そしてオ 2 反応器に導入する。他の点でも実施例 2 と同じ操作条件下に、オ 1 段階における 9.3 % のプロピレン変化率及びオ 2 段階における 9.7 % のアクリレイン変化率において、7.2 モル % のアクリル酸収率が得られる。

出願人 バスフ・アクチエングゼルシャフト
代理人弁理士 小林正雄

6. 前記以外の発明者

住所	ドイツ連邦共和国 6719 キルヒハイム・ウンテ
	レル・ウアルトウエーグ 6
氏名	リヒアルト・クラベツ
住所	ドイツ連邦共和国 6701 ダンシュタットーシャ
	ウエルンハイム 1・ズデーテンシュトラーセ 4
氏名	ゲルト・デュムブラン
住所	ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィングヒスハ
	フエン・アン・デル・フロシュラツヘス
氏名	カール・ハインツ・ゲイラージン
住所	ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィングヒスハ
	フエン・パリゼール・シュトラーセ 2
氏名	ウルリッヒ・レーベルト
住所	ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィングヒスハ
	フエン・ブリュッセラー・リング 53
氏名	フリッツ・テーセン

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出願国 ドイツ連邦共和国
出願日 西暦 1974 年 7 月 31 日
出願番号 P 24 36 818.1